



TITLE:

8. 結晶成長におけるパターン形成:
表面カイネティクスと拡散場が関
連したファセットの発達過程(基研
研究会「パターン形成,その運動と
統計」,研究会報告)

AUTHOR(S):

横山, 悦郎; 黒田, 登志雄

CITATION:

横山, 悦郎 ...[et al]. 8. 結晶成長におけるパターン形成: 表面カイネティクスと拡散場が関
連したファセットの発達過程(基研研究会「パターン形成,その運動と統計」,研究会報告
). 物性研究 1987, 49(1): 20-27

ISSUE DATE:

1987-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92857>

RIGHT:

6. DLAのマルチフラクタル構造へのくりこみ群アプローチ

静岡大・工短大 長谷 隆

DLA表面のフラクタル構造は表面成長確率分布によって決定され、そのスケーリング構造のグローヴァルな性質は α - f スペクトラムによって記述できる。⁽¹⁾

本講演では、DLA及び一般化されたDLA (η -model) のマルチフラクタル構造を研究するくりこみ群⁽²⁾を提案する。この方法はDLAの表面に着目し、表面コンダクタンスを定義する。表面コンダクタンス σ をくりこみ、固定点方程式： $\sigma^* = R(\sigma^*)$ を見出だす。このくりこみ変換によって固定点での「セルの成長確率 $p_{i,j}^*$ 」の multiplicative process が得られる。

$$P_i(L) = p_{i,j}^* P_j(L/b),$$

($P_i(L)$: 表面サイト i での成長確率, L : DLAのサイズ, b : scale factor)

ここから一般化された次元 $D(q)$ がえられる:

$$D(q) = -(q-1)^{-1} \sum_{\alpha} C_{\alpha}^* [\log(\sum_{i \in \alpha} p_{\alpha,i}^{*q}) / \log b]$$

C_{α}^* : 異なったセルパターンの出現確率.

$p_{\alpha,i}^*$: セルパターン α 内の成長確率.

これより α - f スペクトラムを得る。

フラクタル次元及び α - f スペクトラムの η 依存性についても議論する。

参考文献

- 1) C. Amitrano et al: Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1016.
- 2) T. Nagatani: J. Phys. **A20** (1987) No. 6.

8. 結晶成長におけるパターン形成

—— 表面カイネティクスと拡散場が関連したファセットの発達過程 ——

北大・低温研 横山 悦郎 黒田登志雄

1. はじめに

非平衡状態で成長中の結晶のとり形（成長形）は、過飽和度、温度等の成長条件に大きく依存する。たとえば雲の中の過冷却水滴（直径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度）が凍結してできた氷の結晶の形は初め球形であるが、周囲の過飽和状態の水分子を取り込んで成長し、成長速度の遅い2つの底面（ $\{0001\}$ 面）と6つのプリズム面（ $\{10\bar{1}0\}$ 面）に囲まれた六角プリズムになる。低過飽和度では結晶はこのような多面体を維持したまま成長できる。しかしながら、高過飽和度では、結晶の角や稜が優先的に伸び始め、

多面体の形態が不安定となり、骸晶、樹枝状結晶、針状結晶が現われる（図1）。このような成長形の複雑な形の変化は、気相成長の素過程である①結晶表面に向かう分子の拡散過程、②結晶表面で分子が結晶格子に組み込まれる表面カイネティック過程が互いに関連した結果と考えられる。

本研究の目的は、先ず①と②の過程を考慮した形の時間発展のシミュレーションの方法を確立し、次に2つの過程が成長形のパターン形成にいかなる形で寄与するか、

過飽和度、拡散係数、初期の結晶サイズ等の条件を変えることにより議論する。具体例として、円形の初期結晶から出発してファセット（プリズム面）が発達する様子を取り上げる。ただし六方晶の氷結晶の c 軸に垂直な二次元結晶を取り扱う。なお、二次元の雪結晶の成長形のシミュレーションとしては駒林⁽¹⁾の先駆的な仕事があるが、それには②の過程が全く考慮されていない。

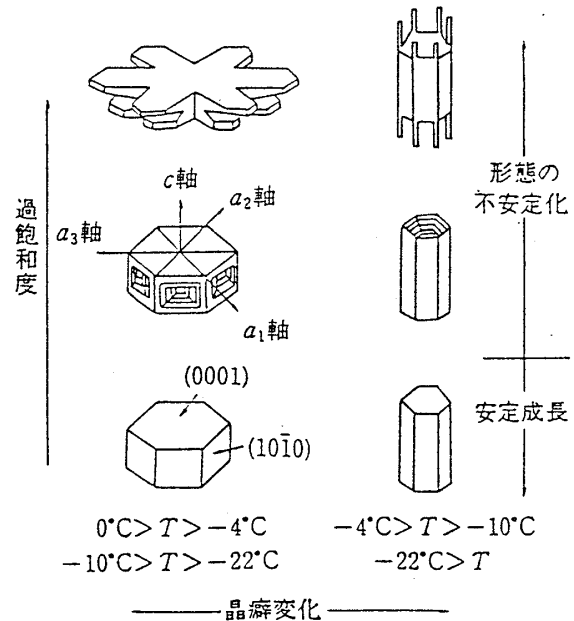


図1 気相から成長する氷結晶の形態と成長条件（過飽和度、温度）の関係を示す模式図

2. 成長機構およびシミュレーションの方法

図2には二次元の結晶表面の模式図である。表面カイネティクスから決まる成長速度 R_k は、局所的な表面過飽和度 σ_s と分子レベルで見て平らな特異面に対する傾き $s = \tan \theta$ の関数

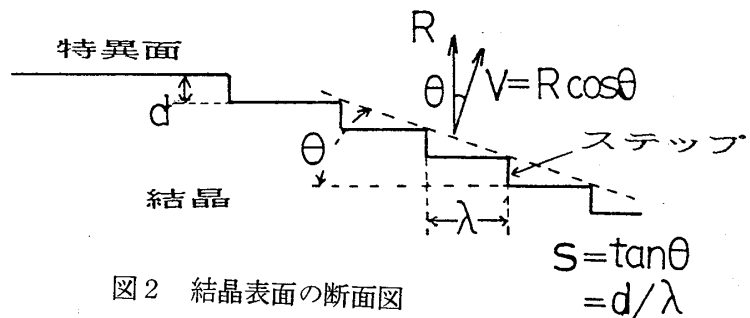


図2 結晶表面の断面図

として次式で与えられる。⁽²⁾

$$R_k = b(\theta) \sigma_s \quad (1)$$

$$b(\theta) = b_{\max} (s/s_1) \tanh(s_1/s) \quad (2)$$

$$s = \tan \theta = d/\lambda, \quad s_1 = d/2x_s \quad (3)$$

$$b_{\max} = \alpha v_c p_e / \sqrt{2\pi m k T} \quad (4)$$

ここで、 λ ：平均ステップ間隔、 d ：ステップの高さ、 x_s ：平均表面拡散距離、 α ：凝縮係数、 p_e ：平衡水蒸気圧、 v_c ：結晶相での1分子当りの体積、 m ：1分子当りの質量、 k ＝ボルツマン定数、 T ：絶対温度である。

表面の外向き法線方向の成長速度 V_k は、特異面に垂直方向の成長速度 R_k と次の関係がある。

$$V_k = \beta(\theta) \sigma_s \quad (5)$$

$$\beta(\theta) = b(\theta) \cos \theta \quad (6)$$

$\beta(\theta)$ 、 $b(\theta)$ は、カイネティック係数と呼ばれる。

図3は、 c 軸に垂直な断面でみた $\beta(\theta)$ の θ 依存性を示したものである。 $\theta = 0, \pm 60^\circ, \pm 120^\circ, 180^\circ$ で $\beta(\theta) = 0$ となるのは、 c 軸を中心として 60° 回転する度にステップを元来持たない特異面（プリズム面 $\{10\bar{1}0\}$ ）が現れることに対応している。しかしながら、現実には特異面上では、表面過飽和度 σ_s に応じて2次元核生成やらせん転位の助けでステップが生成される。今回の計算では特異面にはらせん転位が顔を出しているとした。従って特異面上にはスパイラル成長丘がつくれ β は0でなく、 σ_s からきまる傾き $s_h = \tan \theta_h (\propto \sigma_s)$ に対応する値 $\beta_h = \beta(\theta_h)$ を取る（図3の点線）。ここで注目すべきことは、表面過飽和度 σ_s が大きくなると β_h の値が大きくなり、従って $\beta(\theta)$ の異方性は小さくなることである。逆に言えば、表面過飽和度 σ_s が小さいほど $\beta(\theta)$ の異方性は大きくなる。

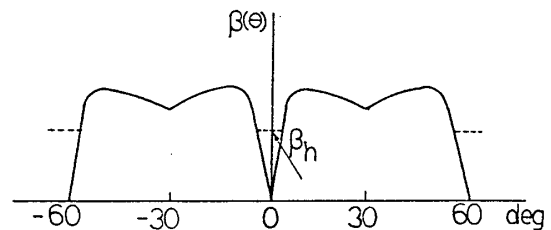


図3 c 軸に垂直な断面でみたカイネティック係数 $\beta(\theta)$ の方位依存性

一方、拡散過程から決まる成長速度は、次式で与えられる。

$$V_d = N_e v_c D q_s \quad (7)$$

ここで、 N_e ：平衡濃度、 D ：拡散係数、 $q_s = (\partial \sigma / \partial n)_{\text{int}}$ ：表面での法線方向の過飽和度勾配である。

結晶表面上では各時刻において質量保存則が成立し、表面カイネティクスから決まる成長速度 V_k と拡散過程から決まる成長速度 V_d は等しいとする。この条件は、拡散場と表面カイネティクスを self-consistent に解いて成長速度 V を決定するのに必要なものである。⁽³⁾

$$V_k = V_d = V \quad (8)$$

(5), (7), (8)式より

$$q_s = \beta(\theta) \sigma_s / N_e v_c D \quad (9)$$

結晶のまわりの領域 Ω 内 (図4) での過飽和度 σ の分布は

$$\Delta \sigma = 0 \quad (10)$$

に従う。境界条件は、結晶から十分遠方 R での境界 Γ_1 において $\sigma = \sigma_\infty$ 、結晶表面 Γ_2 において $(\partial \sigma / \partial n)_{\text{int}} = q_s$ とする。ここで境界要素法 (BEM) の手法にしたがい、(10)式をグリーンの定理を用いて変形する。その際、(9)式の質量保存の関係を使って q_s を消去する。

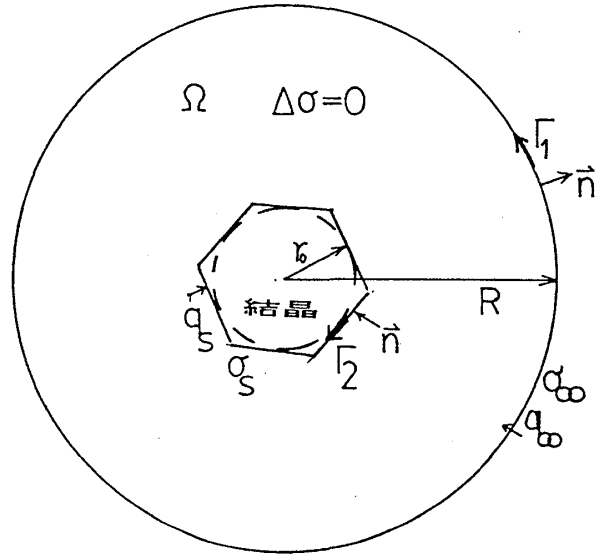


図4 二次元結晶の拡散場領域と境界面

$$\begin{aligned} \sigma_{si} / 2 + \int (q^* - \sigma^* \beta(\theta) / N_e v_c D) \sigma_s d\Gamma \\ = \int_{\Gamma_1} (q_\infty \sigma^* - \sigma_\infty q^*) d\Gamma \end{aligned} \quad (11)$$

ここで, σ_{si} : Γ_2 上の着目点 i での表面過飽和度, q_∞ : Γ_1 上での過飽和度勾配, σ^* : $\Delta\sigma^* + \delta_i = 0$ を満足する関数 (δ_i : デルタ関数), $q^* = \partial\sigma^*/\partial n$ 。(11)式は未知数 σ_s に関する境界積分方程式であり, これを代数方程式に直して解く。その際には, Γ_1 が結晶より十分遠方にあると近似した。従って q_∞ として, 表面過飽和度 $\sigma_s = 0$ の平均半径 r_0 の円形結晶が中心にあるとした値

$$q_\infty = \sigma_\infty / R \ln(R/r_0) \quad (12)$$

を使った。こうして得られた σ_s の分布より, 各表面上の成長速度 V が決定する。従って, 表面の各部分は Δt 秒後には法線方向に $V \cdot \Delta t$ だけ移動する。ただし, 実際には成長速度の遅い面が発達することを考慮して, $V \cdot \Delta t$ に垂直な面を結んで作る内接包絡面を取ることによって Δt 秒後の表面 Γ_2 を決定する(図5)。この操作を繰り返すことによって形の時間発展が得られる。

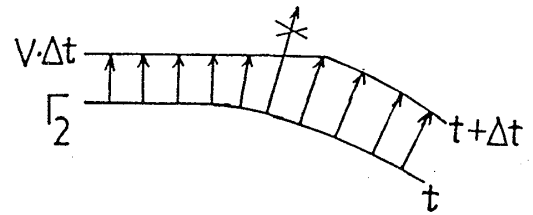


図5 Δt 秒後の表面の作図方法。 $V \cdot \Delta t$ の矢印の先端に垂直な面を結んで作る内接包絡面が, Δt 秒後の表面となる。

3. 結果

シミュレーションした結果を以下に示す。使用した数値は, $T = 253\text{K} (= -20^\circ\text{C})$, $\alpha = 0.1$, $m = 3.0 \times 10^{-23}\text{g}$, $K = 1.38 \times 10^{-16}\text{erg deg}^{-1}$, $d = 4.5 \times 10^{-8}\text{cm}$, $x_s = 400 d$, $N_e = 2.95 \times 10^{-16}\text{cm}^{-3}$, $v_e = 3.25 \times 10^{-23}\text{cm}^3$, $p_e = 1.03 \times 10^3\text{dyn/cm}^2$ 遠方(Γ_i)と初期円形結晶との比 $R/r_0 = 1000$ とした。

図6は, 半径 10^{-3}cm の円形初期結晶からプリズム面が発達していく様子である。遠方の過飽和度 $\sigma_\infty = 1\%$, 拡散係数 $D = 447\text{cm}^2/\text{sec}$ (空気圧 0.3 Torr に対応)とした。29秒後には, 成長速度の小さい面すなわちプリズム面に完全に囲まれた六角形となっている。図7は, 同じ条件で遠方の過飽和度 $\sigma_\infty = 10\%$ とした時の結果である。 σ_∞ が大きくなったため表面過飽和度 σ_s は増加し, 成長速度は図6に比べて大きくなり, 一方その異方性は小さくなりプリズム面はなかなか発達しない。

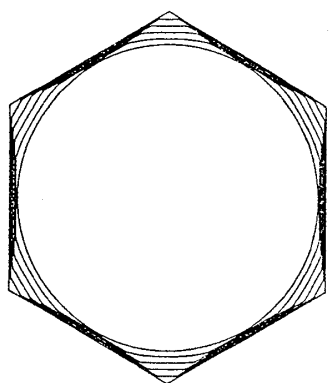


図 6

半径 $r_0 = 10^{-3}$ の円形初期結晶からプリズム面が発達していく様子。内側から順に 0 秒, 5.5 秒, 17 秒, 23 秒, 29 秒後の形を示す。拡散係数 $D = 447 \text{ cm}^2/\text{sec}$, 遠方の過飽和度 $\sigma_\infty = 1\%$ 。

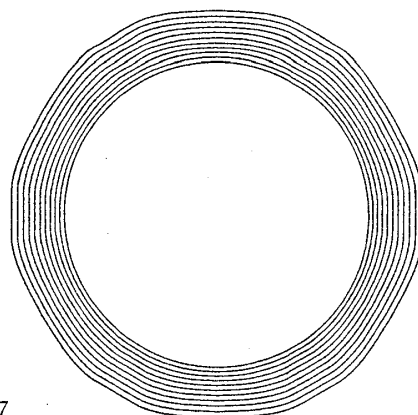


図 7

$D = 447 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\sigma_\infty = 10\%$, $r_0 = 10^{-3}$
内側から順に, 0 秒, 0.4 秒, 0.8 秒, 1.2 秒, 1.6 秒, 2.0 秒, 2.5 秒, 2.9 秒, 3.4 秒, 3.9 秒, 4.4 秒後の形である。

図 8 は図 6 の結果と同じ条件で, 拡散係数 $D = 0.22 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (空気圧 1 atm に対応) とした場合である。拡散係数が小さいので, 拡散による水分子の補給が困難となり表面の過飽和度 σ_s は小さい。従って成長速度は小さいため, 結晶サイズをほとんど変えないで 852 秒後にはプリズム面に完全に囲まれた六角形となっている。

図 9 は図 6 の結果と同じ条件で, 半径の初期値を 10^{-2} cm とした場合である。結晶サイズが大きくなったため, 表面への水分子の補給はサイズが小さい場合に比べ困難となる。従って表面過飽和度 σ_s は小さくなり, 成長速度は小さくなるが, 395 秒後には六角形となっている。

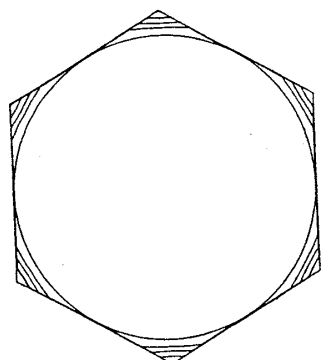


図 8 $D = 0.22 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\sigma_\infty = 1\%$,
 $r_0 = 10^{-3} \text{ cm}$ 。内側から順に 0 秒,
322 秒, 490 秒, 670 秒, 852 秒後
の形である。

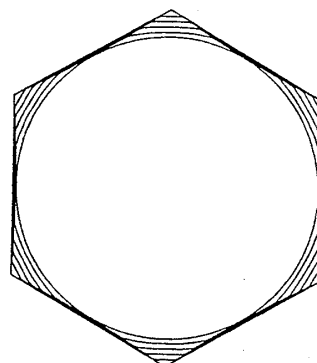


図 9 $D = 447 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\sigma_\infty = 1\%$,
 $r_0 = 10^{-2} \text{ cm}$ 。内側から順に 0 秒,
81 秒, 158 秒, 236 秒, 315 秒,
395 秒後の形である。

4. 考察

成長速度の遅い面がファセット（プリズム面）として発達するが、それはカイネティック係数 $\beta(\theta)$ の値が極端に小さくなる方位 $\theta = 0^\circ, \pm 60^\circ, \pm 120^\circ, 180^\circ$ をを向いた面に対応する。またその方位での $\beta(\theta)$ の値 β_h （図3の点線）が大きいほど、 $\beta(\theta)$ の異方性が小さくなる。 β_h が表面過飽和度 σ_s の増加関数であることを考えると、⁽²⁾ 表面過飽和度 σ_s が大きければ β_h は大きくなり、その結果 $\beta(\theta)$ の異方性が小さくなりファセットは発達しにくい。

図7の例が図6の例と比べファセットが発達しにくいのは、遠方の過飽和度 σ_∞ が大きいと表面過飽和度 σ_s も大きくなるためである。

しかしながら、成長速度の異方性は $\beta(\theta)$ の異方性を通じて表面過飽和度だけでなく、拡散係数や結晶のサイズにも依存する。

一般に結晶表面で質量保存が成立している準定常状態において成長速度 V は次式のように表される。⁽⁴⁾

$$V = \frac{\sigma_\infty}{\frac{1}{\beta(\theta)} + \frac{1}{N_e v_c} \cdot \frac{8}{D}} \quad (13)$$

ここで、 δ は図10で示される拡散境界層の厚みであり、結晶表面の局所的な曲率半径程度の大きさである。(13)式の分子は巨視的な成長の駆動力に対応し、分母は、表面カイネティック過程の抵抗

$$\Omega_k = 1/\beta(\theta) \quad (14)$$

と、拡散過程の抵抗

$$\Omega_d = \delta/N_e v_c D \quad (15)$$

の和になっている。

(15)式より拡散係数 D の減少は、拡散過程の抵抗 Ω_d を大きくすることがわかる。その結果、 $\Omega_d \gg \Omega_k$ となるならば

$$V \simeq N_e v_c D \sigma_\infty / \delta \quad (16)$$

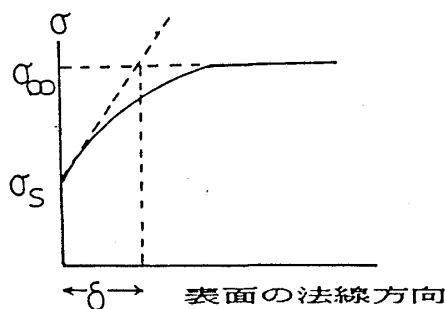


図10 拡散境界層の厚み δ を示す模式図：

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n} \right)_{\text{int}} \equiv \frac{\sigma_\infty - \sigma_s}{\delta}$$

となり $\beta(\theta)$ の異方性は無視される。しかしながら, D の減少は拡散による結晶表面への分子の補給を困難にすることから, 表面過飽和度 σ_s を小さくする。 σ_s が下がると $\beta(\theta)$ が小さくなり, 表面カイネティック過程の抵抗 Ω_k が大きくなる。また, そのとき先に述べた事情から $\beta(\theta)$ の異方性も増大している。従って成長速度の異方性は, D に対して複雑に依存していることがわかる。

また結晶サイズ ($\propto \delta$) が増加すると, 拡散過程の抵抗 Ω_d が大きくなる一方で, 表面過飽和度 σ_s が小さくなる。このことより D の減少と全く同様に議論ができ, 成長速度の異方性は, 結晶サイズにも複雑に依存している。

参考文献

- 1) M. Komabayasi: J. de Recherches Atmosphériques 6 (1972) 307.
- 2) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. A243 (1951) 299.
- 3) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa: J. Crystal Growth 42 (1977) 41.
- 4) T. Kuroda: J. Meteoro. Soc. Japan 62 (1984) 552.

9. ステップの関わる結晶形の緩和現象

東北大・金研 上 羽 牧 夫

異方性のない物質では, 平衡形状は表面積を最小にする球形, あるいは無限系では平面である。形がこれから外れると表面張力 α/R (α : 表面張力係数, R : 曲率半径) を復元力として平衡形の緩和が起こる。この時, 局所的な復元力の大きさと物質の輸送の両方が問題となる。復元力は, 特徴的な波数を k , 高さの変化を δz とすると $-k^2 \propto \delta z$ だから, 輸送が十分に速く界面の移動が律速の場合は

$$\dot{\delta z} = -\eta k^2 \alpha \delta z \quad (\eta: \text{界面の易動度})$$

から, 緩和時間 τ は $\tau^{-1} \sim k^2 \eta \alpha$ で与えられる。逆に物質 (あるいは熱) の輸送過程が律速の場合, 環境体中の拡散では $\tau^{-1} \propto k^3$, 表面拡散では $\tau^{-1} \propto k^4$ となる。⁽¹⁾

結晶のように異方性がある場合, 平衡形は表面エネルギーが最小になるように決まり $\alpha(\theta, \varphi)$ の極図形に尖頭ができるとファセットが表われる。この場合には復元力を考える際に, α